

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

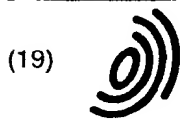
Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 786 493 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

30.07.1997 Bulletin 1997/31

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08K 5/54**, C08L 19/00,

C08L 53/00, C08K 3/36,

C08K 3/04, B60C 1/00

(21) Numéro de dépôt: 97100508.7

(22) Date de dépôt: 15.01.1997

(84) Etats contractants désignés:

AT BE DE ES FR GB IT

(72) Inventeur: Labauze, Gérard

63100 Clermont-Ferrand (FR)

(30) Priorité: 26.01.1996 FR 9601040

(74) Mandataire: Dequire, Philippe Jean-Marie Denis

Michelin & Cie,

Service SGD/LG/PI-LAD

63040 Clermont Ferrand Cedex 1 (FR)

(71) Demandeur: **COMPAGNIE GENERALE DES  
ETABLISSEMENTS MICHELIN-MICHELIN & CIE**  
F-63040 Clermont-Ferrand Cédex 01 (FR)

(54) **Composition de caoutchouc à base d'un polymère diénique ayant une fonction silanol et comprenant un dérivé organosilane**

(57) La présente invention concerne une composition de caoutchouc vulcanisable au soufre comprenant, à titre de charge renforçante, du noir de carbone ou un mélange de noir de carbone et de silice, au moins un polymère diénique fonctionnalisé portant en extrémité de chaîne une fonction silanol ou un bloc polysiloxane ayant une extrémité silanol, ou modifié le long de la chaîne par des fonctions silanols et au moins un composé organosilane comportant une fonction amine ou imine, qui est utilisable pour la fabrication d'enveloppes de pneumatiques ayant notamment des propriétés hystérétiques améliorées.

EP 0 786 493 A1

## Description

La présente invention est relative à une composition de caoutchouc vulcanisable au soufre utilisable notamment pour la fabrication d'enveloppes de pneumatiques, possédant des propriétés hystérétiques améliorées à l'état vulcanisé, comprenant un polymère diénique fonctionnalisé ou modifié et, à titre de charge renforçante, du noir de carbone ou un mélange de noir de carbone et de silice.

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de produire des polymères possédant de bonnes propriétés mécaniques et une hystérèse aussi faible que possible afin de pouvoir les mettre en oeuvre sous forme de compositions caoutchouteuses utilisables pour la fabrication de divers produits semi-finis entrant dans la constitution d'enveloppes de pneumatiques tels que, par exemple, des sous-couches, des gommages de liaison entre caoutchoucs de différentes natures ou d'enrobage de renforts métalliques ou textiles, des gommages de flancs ou des bandes de roulement et obtenir des pneumatiques aux propriétés améliorées, notamment possédant une résistance au roulement réduite.

Pour atteindre un tel objectif de nombreuses solutions ont été proposées consistant notamment à modifier la nature des polymères et copolymères diéniques en fin de polymérisation au moyen d'agents de couplage ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. La très grande majorité de ces solutions se sont essentiellement concentrées sur l'utilisation de polymères modifiés avec du noir de carbone comme charge renforçante dans le but d'obtenir une bonne interaction entre le polymère modifié et le noir de carbone car l'usage de charges blanches renforçantes, et de silice notamment, s'est révélé longtemps inapproprié en raison du faible niveau de certaines propriétés des pneumatiques mettant en oeuvre ces compositions. A titre d'exemple illustratif de cet art antérieur nous pouvons citer le brevet US-B-4 550 142 qui décrit une composition de caoutchouc à base de noir de carbone et d'un polymère diénique fonctionnalisé à l'aide d'un dérivé de la benzophénone, ayant des propriétés hystérétiques améliorées. Le brevet US-B-5 159 009 qui décrit, l'utilisation de noir de carbone modifié par des dérivés alcoxy-silanes polysulfurés dans des compositions à base de polymères diéniques. Le brevet US-B-4 820 751 qui décrit une composition de caoutchouc utilisable dans la fabrication de pneumatiques, comprenant un noir de carbone particulier utilisé avec un agent de couplage silane et qui peut être utilisée avec une quantité minoritaire de silice lorsque cette composition est destinée à constituer une bande de roulement. Enfin, la demande de brevet EP-A-1 051 918 qui décrit une composition destinée à constituer une bande de roulement de pneumatique à base d'un caoutchouc diénique et d'un noir de carbone modifié par incorporation de composés organiques du silicium particuliers au mélange maître.

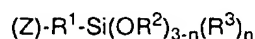
Quelques solutions ont également été proposées concernant l'utilisation de la silice à titre de charge renforçante dans des compositions destinées à constituer des bandes de roulement de pneumatiques. Ainsi la demande de brevet EP-A-0 299 074 décrit une composition de caoutchouc chargée à la silice, à base d'un polymère diénique fonctionnalisé à l'aide d'un composé silane ayant un reste alcoyle non hydrolysable. On peut également citer la demande de brevet EP-A-0 447 066 qui décrit une composition chargée à la silice renfermant un polymère diénique fonctionnalisé à l'aide d'un composé silane halogéné. Les compositions de silice décrites dans cet art antérieur ne se sont pas révélées utilisables pour constituer des bandes de roulement de pneumatiques. En effet, malgré l'amélioration des propriétés obtenues avec l'emploi de tels polymères fonctionnalisés, ces dernières restent insuffisantes pour atteindre le niveau requis.

La présente invention a donc pour objet une composition de caoutchouc diénique renfermant à titre de charge renforçante du noir de carbone ou un mélange de noir de carbone et de silice, utilisables dans la fabrication de pneumatiques, notamment de bandes de roulement, possédant des propriétés hystérétiques améliorées.

L'invention a également pour objet des bandes de roulement de pneumatiques et des pneumatiques possédant une résistance réduite au roulement.

La demanderesse vient de découvrir de manière surprenante qu'il est possible, sans affecter les autres propriétés, de diminuer fortement l'hystérèse de compositions caoutchouc diéniques utilisables dans la fabrication d'enveloppes pneumatiques, notamment de bandes de roulement, comprenant à titre de charge du noir de carbone ou un mélange de noir de carbone et de silice, par l'utilisation d'au moins un polymère diénique fonctionnalisé portant en extrémité de chaîne une fonction silanol ou un bloc polysiloxane ayant une extrémité silanol, ou modifié le long de la chaîne par des fonctions silanols avec au moins un composé organosilane comportant une ou plusieurs fonctions amine ou imine.

L'invention concerne une composition de caoutchouc vulcanisable au soufre comprenant au moins un polymère diénique fonctionnalisé ou modifié, du noir de carbone ou un mélange de noir de carbone et de silice à titre de charge renforçante, caractérisée par le fait que le polymère diénique est un polymère fonctionnalisé portant soit en extrémité de chaîne une fonction silanol ou un bloc polysiloxane ayant une extrémité silanol, ou modifié le long de la chaîne par des fonctions silanols et en ce qu'elle comprend au moins un composé organosilane comportant une ou plusieurs fonctions amine ou imine répondant à la formule générale I :



dans laquelle:

Z représente une fonction amine primaire, secondaire cyclique ou non ou une fonction imine ou un reste polyaminé,

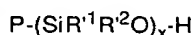
$R^1, R^2$  et  $R^3$  identiques ou différents, représentent un groupe alcoyle, aryle, alkaryle ou aralkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone et de préférence ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

n est un nombre entier choisi parmi les valeurs 0, 1 ou 2.

On pourra avantageusement choisir un groupe méthyle ou éthyle pour représenter  $R^2$ .

A titre d'exemples non limitatifs de composés organosilanes de formule I, on peut mentionner l'aminopropyltriméthoxysilane, l'aminopropyltriéthoxysilane, l'aminopropylméthyltriméthoxysilane, l'aminopropyldiméthyltriméthoxysilane, le diméthylaminopropyltriméthoxysilane, le méthylaminopropyltriméthoxysilane, l'aminoéthylaminopropyltriméthoxysilane, le pipéridinopropyltriméthoxysilane, le pyrrolidinopropyltriméthoxysilane, le pipérazinopropyltriméthoxysilane, le morpholinopropyltriméthoxysilane, l'imidazolinopropyltriméthoxysilane, le pirazolinopropyltriméthoxysilane, le triazolinopropyltriméthoxysilane, le benzilidènepropylaminotriméthoxysilane. Ces composés organosilanes de formule I peuvent être utilisés dans des quantités variant de 0,1 à 10 parties en poids pour 100 parties de polymères fonctionnalisés.

Tous les polymères fonctionnalisés portant en extrémité de chaîne une fonction silanol ou modifiés le long de la chaîne par des fonctions silanols conviennent mais les polymères diéniques répondant à la formule générale II sont préférés :



dans laquelle :

$R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, représentent un groupe alcoyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone,

x est un nombre entier allant de 1 à 1500 et préférentiellement de 1 à 50,

et P représente la chaîne d'un polymère diénique choisi dans le groupe représenté par tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone, et tout copolymère d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinylaromatiques, ayant de 8 à 20 atomes de carbone.

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le 1,3-butadiène, les 2,3-di(alcoyle en C1 à C5)-1,3-butadiènes, un aryle-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène, etc...

A titre de composés vinylaromatiques conviennent notamment le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyltoluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène, etc...

Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et de 1% à 80% en poids d'unités vinylaromatiques.

Les polymères diéniques fonctionnalisés portant en extrémité de chaîne une fonction silanol ou un bloc polysiloxane ayant une extrémité silanol, ou modifiés le long de la chaîne par des fonctions silanols peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées. Les polymères peuvent être à blocs, statistiques, séquencés, micro-séquencés, etc... et être préparés en masse, en émulsion, en dispersion ou en solution. Lorsqu'il s'agit d'une polymérisation anionique, la microstructure de ces polymères peut être déterminée par la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et les quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées.

A titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 4% et 50% en poids et plus particulièrement entre 20% et 40%, une teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 30% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de  $-40^\circ\text{C}$  à  $-80^\circ\text{C}$ , les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une  $T_g$  comprise entre  $-25^\circ\text{C}$  et  $-50^\circ\text{C}$ . Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 10% et 40%, en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, en unités -1,2 plus 3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une  $T_g$  comprise

entre -20°C et -70°C.

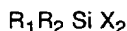
En tant qu'initiateur de polymérisation, on peut utiliser tout initiateur anionique ou non mono- ou polyfonctionnel connu. Toutefois un initiateur contenant un métal alcalin tel que le lithium ou alcalino-terreux tel que le baryum est utilisé à titre préférentiel.

Comme initiateurs organolithiens conviennent notamment ceux comportant une ou plusieurs liaisons carbone-lithium. Des composés représentatifs sont les organolithiens aliphatiques tels que l'éthyllithium, le n-butyllithium (n-BuLi), l'isobutyllithium, les polyméthylènes dilithium tels que le 1,4-dilithiobutane, etc... Des composés représentatifs contenant du baryum sont ceux décrits par exemple dans les demandes de brevet FR-A-2 302 311 et FR-A-2 273 822 et les certificats d'addition FR-A-2 338 953 et FR-A-2 340 958 dont le contenu est incorporé ici.

La polymérisation est, comme connu en soi, de préférence effectuée en présence d'un solvant inerte qui peut être par exemple un hydrocarbure aliphatique ou alicyclique comme le pentane, l'hexane, l'heptane, l'iso-octane, le cyclohexane ou un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène, le xylène.

La polymérisation peut être effectuée en continu ou en discontinu. On effectue généralement la polymérisation à une température comprise entre 20°C et 120°C et de préférence voisine de 30°C à 90°C. On peut bien entendu également ajouter en fin de polymérisation un agent de transméallation pour modifier la réactivité de l'extrémité de chaîne vivante.

Les polymères diéniques fonctionnalisés ou modifiés mis en oeuvre dans l'invention peuvent être obtenus par analogie par divers procédés. On peut choisir, par exemple, une des quatre voies décrites dans ce qui suit. Une première voie consiste à faire réagir comme décrit dans Journal of Polymer Science, Part A, Vol. 3, p. 93-103 (1965) le polymère diénique vivant avec un agent de fonctionnalisation organosilane, de préférence en sortie de réacteur de polymérisation et à une température identique ou différente et de préférence voisine de la température de polymérisation, pour former un polymère diénique ayant en extrémité de chaîne une fonction halogénosilane et à le soumettre, comme décrit dans le manuel "Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press, New York, N.Y. (1968) p. 95, à l'action d'un donneur de protons pour obtenir le polymère diénique fonctionnalisé silanol en extrémité de chaîne. L'enchaînement de ces 2 réactions a déjà été décrit par Messieurs Greber et Balciunas dans Makromol. Chem. 69, p.193-205 (1963). A titre d'exemples d'agents de fonctionnalisation organosilane susceptibles de réagir avec le polymère diénique vivant, on peut citer les dihalogénosilanes linéaires répondant à la formule:

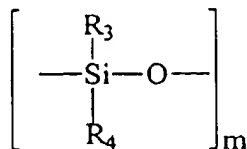


dans laquelle:

- $R_1$  et  $R_2$  identiques ou différents, représentent un groupe alcoyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone,
- $X$  représente un atome d'halogène et de préférence le chlore ou le brome.

A titre de composés dihalogénosilanes préférentiels, on peut citer les dichlorodiméthylsilane et dichlorodiéthylsilane.

Une seconde voie consiste à faire réagir le polymère vivant avec un agent de fonctionnalisation polysiloxane cyclique pour obtenir un polymère possédant une extrémité  $SiO^*$  et ce dans un milieu qui ne permet pas la polymérisation du dit cyclopolysiloxane. A titre de polysiloxanes cycliques on peut citer ceux répondant à la formule:



dans laquelle:

- $R_3$  et  $R_4$  identiques ou différents, représentent un groupe alcoyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone,
- $m$  représente un nombre entier de valeur 3 à 8.

et à titre de composés polysiloxanes cycliques préférentiels, on peut citer l'hexaméthylcyclotrisiloxane, le triméthyltriéthylcyclotrisiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane ainsi que leurs mélanges. Le polymère comportant une extrémité  $SiO^*$  est ensuite mis à réagir avec un composé donneur de protons pour conduire au polymère diénique fonctionnalisé silanol en extrémité de chaîne.

Une troisième voie consiste à préparer des copolymères à blocs comportant un bloc polysiloxane ayant une extrémité silanol par polymérisation séquencée. Ces copolymères à blocs sont obtenus par la préparation, tel que décrit par

exemple dans les brevets US-B-3 483 270, US-B-3 051 684 et J. Appl. Poly. Sci. Vol. 8, p. 2707-2716 (1964) d'un premier bloc d'un polymère diénique vivant qui est ensuite mis à réagir, en milieu polaire, avec un polysiloxane cyclique qui se polymérise anioniquement en formant un second bloc pour conduire à un copolymère à blocs séquencé comportant un bloc polysiloxane ayant une extrémité (SiO<sup>-</sup>) lequel est ensuite mis à réagir avec un donneur de protons pour conduire au copolymère diénique à blocs comportant un bloc polysiloxane ayant une fonction silanol en extrémité de chaîne.

Une quatrième voie consiste à préparer des copolymères à blocs comportant un bloc polysiloxane ayant une extrémité silanol par greffage de 2 polymères, par exemple, par greffage d'un polysiloxane dilithié ou disodé à un polymère diénique ayant une extrémité (SiX), X représentant un atome d'halogène, le produit de greffage étant ensuite mis à réagir avec un donneur de protons pour conduire au copolymère à blocs comportant un bloc polysiloxane ayant une extrémité silanol comme décrit par exemple par MM. Greber et Balciunas dans Makromol Chem. 79, p. 149-160 (1964) ou cité par MM. Plumb et Atherton dans le manuel "Block Copolymers", Applied Science, England (1973) p. 339.

Les polymères diéniques fonctionnalisés portant en extrémité de chaîne une fonction silanol ou un bloc polysiloxane ayant une extrémité silanol, ou modifiés le long de la chaîne par des fonctions silanols possèdent une aptitude particulière à être utilisés pour constituer des compositions de caoutchouc comprenant à titre majoritaire de la silice comme charge renforçante. Ce qui explique la surprise pour l'homme de l'art d'améliorer les propriétés hystérétiques de compositions de caoutchouc en utilisant de tels polymères, avec l'ajout de composés organosilanes, lorsque la charge est totalement ou partiellement constituée par du noir de carbone.

Comme noirs de carbone susceptibles d'être mis en oeuvre dans les compositions de caoutchoucs conformes à l'invention, conviennent tous les noirs de carbone qu'ils soient ou non modifiés par oxydation ou par tout autre traitement chimique, notamment tous les noirs de carbone disponibles commercialement ou conventionnellement utilisés dans les pneus et particulièrement dans les bandes de roulement pneumatiques. A titre d'exemples non limitatifs de tels noirs on peut citer les noirs N134, N234, N375, N356, N339 etc...

Le noir de carbone peut représenter la totalité de la charge renforçante, mais il peut également être utilisé en coupage avec une charge blanche et en particulier de la silice. Toutes les silices conviennent, et il peut s'agir soit de silices conventionnelles, soit de silices précitées hautement dispersibles, ces dernières étant toutefois préférées.

Par silice hautement dispersible, on entend toute silice ayant une aptitude à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice polymérique très importante observable par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines. Comme exemples non limitatifs de telles silices hautement dispersibles préférentielles on peut citer celles ayant une surface CTAB  $\leq$  à 450 m<sup>2</sup>/g et particulièrement celles décrites dans les demandes de brevet EP-A-0 157 703 et EP-A-0-520 862, dont le contenu est incorporé ici, ou la silice Perkasil KS 340 de la société Akzo, la silice Zeosil 1165 MP de la Société Rhône-Poulenc, la silice Hi-Sil 2000 de la Société PPG, les silices Zeopol 8741 et Zeopol 8745 de la Société Huber. Plus préférentiellement conviennent les silices ayant une surface spécifique CTAB  $\geq$  à 100 et  $\leq$  à 300 m<sup>2</sup>/g et une surface spécifique BET  $\geq$  à 100 et  $\leq$  à 300 m<sup>2</sup>/g et plus préférentiellement celles ayant un rapport surface spécifique BET/surface spécifique CTAB  $\geq$  à 1,0 et  $\leq$  à 1,2, peu important leurs autres caractéristiques additionnelles comme par exemple la prise d'huile, la porosité et la distribution poreuse, le diamètre médian, l'aire projetée moyenne des agrégats, etc... et l'état physique sous lequel la silice se présente par exemple microbilles, granulés, poudre, etc... Bien entendu par silice, on entend également des coupages de différentes silices. La silice peut être utilisée seule ou en présence d'autres charges blanches. La surface spécifique CTAB est déterminée selon la méthode de BRUNAUER, EMMET, TELLER décrite dans "The Journal of the American Chemical Society, Vol. 80, page 309 (1938)" correspondant à la norme NFT 45007 de novembre 1987.

Le taux de charge peut varier de 30 à 100 parties de polymère fonctionnalisé portant en extrémité de chaîne une fonction silanol ou un bloc polysiloxane ayant une extrémité silanol, ou modifié le long de la chaîne par des fonctions silanols. La proportion de silice dans le coupage peut varier de 1 à 200 parties en poids pour 100 parties de noir de carbone, c'est-à-dire que la silice peut représenter de 1% à 70% en poids de la charge renforçante totale.

Les compositions conformes à l'invention peuvent comprendre un ou plusieurs polymères diéniques fonctionnalisés portant en extrémité de chaîne une fonction silanol ou un bloc polysiloxane ayant une extrémité silanol, ou modifiés le long de la chaîne par des fonctions silanols en tant qu'élastomère utilisés exclusivement ou en coupage avec tout autre polymère diénique conventionnel et notamment avec tout élastomère classiquement utilisé dans les bandes de roulement de pneumatiques. A titre non limitatif de tels élastomères conventionnels, on peut citer le caoutchouc naturel, les polymères diéniques non fonctionnalisés correspondant aux chaînes P de polymères fonctionnalisés ou modifiés répondant à la formule II ou ces mêmes polymères mais couplés ou branchés ou fonctionnalisés mais avec des agents de fonctionnalisation tels que par exemple des dérivés de l'étain ou de la benzophénone tels que décrits par exemple dans les brevets US-B-3 393 182, US-B-3 956 232, US-B-4 026 865, US-B-4 550 142 et US-B-5 001 196.

Lorsque l'élastomère conventionnel utilisé en coupage est du caoutchouc naturel ou un ou plusieurs polymères diéniques non fonctionnalisés comme par exemple les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères butadiène-styrène ou butadiène-styrène-isoprène, cet élastomère peut être présent entre 1 à 70 parties en poids pour 100 parties de polymère diénique fonctionnalisé portant en extrémité de chaîne une fonction silanol ou un bloc polysiloxane ayant

une extrémité silanol, ou modifié le long de la chaîne par des fonctions silanols. Lorsque l'élastomère conventionnel utilisé en coupage est un polymère fonctionnalisé avec un dérivé de l'étain ou de la benzophénone comme, par exemple, les bisdialkylaminobenzophénones, la thiobenzophénone, les chlorotrialkylétains ou un polymère étoilé par le tétrachlorure d'étain, cet élastomère peut être présent à raison de 1 à 100 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère fonctionnalisé portant en extrémité de chaîne une fonction silanol ou un bloc polysiloxane ayant une extrémité silanol, ou modifié le long de la chaîne par des fonctions silanols.

Les compositions conformes à l'invention peuvent évidemment également contenir les autres constituants et additifs habituellement utilisés dans les mélanges de caoutchouc comme des plastifiants, pigments, antioxydants, du soufre, des accélérateurs de vulcanisation, des huiles d'extension, un ou des agents de couplage ou de liaison de silice et/ou un ou des agents de recouvrement de la silice tels que des polyols, amines, alcoxysilanes, etc...

La présente invention a également pour objet un nouveau procédé de préparation de compositions de caoutchoucs diéniques comprenant à titre de charge renforçante du noir de carbone ou un mélange de noir de carbone et de silice, caractérisé en ce qu'on incorpore par un travail thermo-mécanique à un élastomère comprenant au moins un polymère diénique fonctionnalisé portant en extrémité de chaîne une fonction silanol ou un bloc polysiloxane ayant une extrémité silanol, ou modifié le long de la chaîne par des fonctions silanols et au moins un composé organosilane comportant une fonction amine ou imine répondant à la formule générale I.

L'incorporation du composé organosilane de formule I est effectuée dans tout dispositif approprié, par exemple dans un mélangeur interne ou une extrudeuse de manière connue en soi.

Selon une première voie, on soumet l'élastomère ou le coupage comprenant au moins un polymère diénique fonctionnalisé portant en extrémité de chaîne une fonction silanol ou un bloc polysiloxane ayant une extrémité silanol, ou modifié le long de la chaîne par des fonctions silanols à une première phase de travail thermo-mécanique après quoi on ajoute le composé organosilane de formule I à l'élastomère et l'on effectue le mélangeage des 2 constituants dans une seconde phase, puis l'on ajoute le noir de carbone et les autres constituants habituellement utilisés dans les compositions de caoutchoucs destinées à la fabrication de pneumatiques à l'exception du système de vulcanisation et l'on poursuit le travail thermo-mécanique pendant une durée appropriée.

Selon une seconde voie, on soumet l'élastomère comprenant au moins un polymère diénique fonctionnalisé portant en extrémité de chaîne une fonction silanol ou un bloc polysiloxane ayant une extrémité silanol, ou modifié le long de la chaîne par des fonctions silanols et le composé organosilane de formule I à une première phase de travail thermo-mécanique puis l'on ajoute le noir de carbone et les autres constituants habituellement utilisés dans les compositions de caoutchoucs destinées à la fabrication de pneumatiques à l'exception du système de vulcanisation et l'on poursuit le travail thermo-mécanique pendant une durée appropriée.

Selon une troisième voie, on soumet l'élastomère comprenant au moins un polymère diénique fonctionnalisé portant en extrémité de chaîne une fonction silanol ou un bloc polysiloxane ayant une extrémité silanol, ou modifié le long de la chaîne par des fonctions silanols le composé organosilane de formule I et le noir de carbone à une première phase de travail thermo-mécanique puis l'on ajoute les autres constituants habituellement utilisés dans les compositions de caoutchoucs destinées à la fabrication de pneumatiques à l'exception du système de vulcanisation et l'on poursuit le travail thermo-mécanique pendant une durée appropriée.

Dans le cas où c'est à la fois du noir de carbone et de la silice qui sont utilisés comme charge renforçante, on procède à un travail thermo-mécanique successivement de l'élastomère fonctionnalisé portant en extrémité de chaîne une fonction silanol ou un bloc polysiloxane ayant une extrémité silanol, ou modifié le long de la chaîne par des fonctions silanols, du composé organosilane de formule I, de la silice, de l'agent de liaison, après quoi l'on incorpore le noir de carbone. Le travail thermo-mécanique est dans ce cas préférentiellement effectué en 2 étapes thermiques séparées par une étape de refroidissement à une température inférieure à 100°C comme décrit dans la demande de brevet EP-A-0 501 227.

Au mélange obtenu selon l'un quelconque des modes d'exécution, on ajoute enfin le système de vulcanisation comme connu en soi dans une étape de finition avant de procéder à la vulcanisation de la composition.

L'invention est illustrée à titre non limitatif par les exemples qui suivent, dans lesquels les propriétés des compositions sont évaluées comme suit :

- Viscosité Mooney : ML (1+4) à 100°C mesurée selon la norme ASTM:D-1646.
- Dureté Shore A: mesures effectuées selon la norme DIN 53505.
- Modules d'allongement à 300% (MA300), 100% (MA100) et 10% (MA10): mesures effectuées selon la norme ISO 37.
- Indices de cassage Scott : mesurés à 20°C  
Forces à la rupture (FR) en MPa  
Allongement à la rupture (AR) en %.

- Pertes hystérétiques (PH) mesurées par rebond à 60°C en %.
- Propriétés dynamiques de cisaillement :  
Mesures en fonction de la déformation : effectuées à 10 Hertz avec une déformation crête-crête allant de 0,15% à 50%. La non linéarité  $\Delta G$  exprimée en MPA est la différence de module de cisaillement entre 0,15% et 50% de déformation. L'hystérèse est exprimée par la mesure de  $\tan \delta$  à 7% de déformation et à 23°C selon la norme ASTM D2231-71 (réapprouvée en 1977).

#### Exemple 1

Cet exemple de contrôle a pour but de comparer les propriétés d'une composition à base d'un polymère fonctionnalisé portant en extrémité de chaîne une fonction silanol à 2 compositions à base des mêmes polymères mais l'un non fonctionnalisé et l'autre fonctionnalisé avec un agent de fonctionnalisation connu dans l'état de la technique comme procurant des propriétés hystérétiques intéressantes dans le cadre de compositions renforcées au noir de carbone.

Dans tous les essais de cet exemple, le polymère diénique est un copolymère butadiène-styrène ayant une teneur en liaison vinylique polybutadiène de 41% en poids, une teneur en liaison styrénique de 25% en poids, et dont la viscosité de Mooney est de 30.

Les copolymères butadiène-styrènes mis en oeuvre dans les trois compositions sont :

- pour l'essai A, un copolymère portant une fonction silanol terminale, fonctionnalisé à cet effet à l'aide d'un agent de fonctionnalisation siloxane cyclique (SBR-A),
- pour l'essai B, un copolymère fonctionnalisé (SBR-B) avec le  $n\text{-Bu}_3\text{SnCl}$  comme décrit dans les brevets US-B-3 956 232 et 4 026 865.
- pour l'essai C, un copolymère non fonctionnalisé et stoppé au méthanol (SBR-C).

Pour tous les essais, le copolymère est préparé dans un réacteur de 32 litres de capacité utile avec agitateur du type turbine, dans lequel on introduit en continu du toluène, du butadiène, du styrène et du THF dans un rapport massique 100 : 10 : 4,3 : 0,3 et une solution de 1030 micromoles de  $n\text{-BuLi}$  actif pour cent grammes de monomères. Les débits des différentes solutions sont calculés pour avoir un temps moyen de séjour de 45 minutes sous forte agitation. La température est maintenue constante à 60°C. En sortie de réacteur la conversion mesurée est de 88 %. Le copolymère est ensuite soit stoppé au méthanol comme dans le cas de SBR-C, soit fonctionnalisé au cours d'une étape ultérieure.

Le copolymère utilisé dans l'essai A est fonctionnalisé comme décrit ci-après. On ajoute en sortie de réacteur, à l'entrée d'un mélangeur statique, de l'hexaméthylcyclotrisiloxane ( $D_3$ ) dans un rapport  $D_3 / n\text{-BuLi}$  actif = 0,48. La réaction de fonctionnalisation est effectuée à 60°C.

Trois minutes après l'addition de l'agent de fonctionnalisation, on ajoute 0,5 partie pour cent parties d'élastomère de 4,4'-méthylène-bis-2,6-ditertiobutyl phénol en tant qu'agent antioxydant. Le copolymère fonctionnalisé est récupéré par l'opération classique de stripping à la vapeur d'eau du solvant puis séché à l'étuve à 50°C.

A l'aide des 3 copolymères SBR-A, B et C, on prépare comme connu en soi, 3 compositions de caoutchouc respectivement A1, B1 et C1 renforcées exclusivement par du noir de carbone selon la formulation suivante où toutes les parties sont exprimées en poids :

Elastomère	100
Noir N 234	50
Huile aromatique	5
Oxyde de zinc	2,5
Acide stéarique	1,5
Antioxydant (a)	1,9
Paraffine (b)	1,5
Soufre	1,4
Sulfénamide (c)	1,4

(a) : antioxydant : N-(1,3-diméthyl-butyl)-N'-phényl-p-phénylène-di-amine

(b) : paraffine : mélange de cires macro et microcristallines

(c) : Sulfénamide : N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfénamide

Les compositions sont réalisées en une seule étape pour aboutir à un mélange dans un mélangeur interne rempli à 70 %, dont la température de la cuve est de 60°C et la vitesse moyenne des palettes de 45 tours par minute.

On introduit l'élastomère dans la cuve puis après un temps approprié de malaxage tous les autres constituants de la formulation à l'exception du système de vulcanisation sont ajoutés et l'on poursuit le travail thermo-mécanique de malaxage jusqu'à la température de tombée de 180°C. On récupère le mélange puis l'on ajoute le soufre et la sulfénamide constituant le système de vulcanisation sur homo-finiisseur à 30°C.

La vulcanisation est effectuée à 150°C pendant 40 minutes. On compare entre elles les propriétés des 3 compositions tant à l'état vulcanisé qu'à l'état non vulcanisé.

Les résultats sont consignés dans le tableau I :

TABLEAU I

Compositions	A1	B1	C1
Propriétés à l'état non vulcanisé			
Mooney	70	90	65
Propriétés à l'état vulcanisé			
Dureté Shore	67,8	64,9	67,7
MA10	5,90	4,83	5,86
MA100	2,22	1,95	2,18
MA300	2,92	2,88	2,86
MA300/MA100	1,32	1,48	1,31
Indices de cassage Scott			
20°C FR	23	25	23
20°C AR%	470	440	480
Pertes 60°C*	35	28	36
Propriétés dynamiques en fonction de la déformation			
$\Delta G$ à 23°C	2,46	0,90	2,56
$tg\delta$ à 23°C	0,25	0,20	0,26

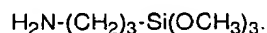
(\*) la déformation pour cette mesure de perte hystérétiques est de 35%.

Au vu des propriétés à l'état non vulcanisé et à l'état vulcanisé, la composition A1 comportant le SBR-A portant en bout de chaîne une fonction silanol ne donne pas des propriétés significativement améliorées par rapport à la composition C1 mettant en oeuvre le SBR-C stoppé au méthanol. Seul le SBR-B fonctionnalisé avec le  $n\text{-Bu}_3\text{SnCl}$  permet d'obtenir une composition B1 avec des propriétés d'hystérèse nettement réduites à faible et forte déformation.

### Exemple 2

Cet exemple a pour but de mettre en évidence l'amélioration des propriétés des compositions conformes à l'invention.

On réalise avec les 3 copolymères SBR-A, SBR-B et SBR-C, utilisés dans l'exemple 1, 3 compositions respectivement A2, B2 et C2 qui diffèrent des précédentes uniquement par l'addition à l'élastomère d'un agent organosilane répondant à la formule générale I et qui en l'espèce est l'aminopropyltriméthoxysilane (APTSl) de formule :



Les compositions sont préparées selon la 1ère voie décrite auparavant. L'addition d'une partie en poids de l'organosilane pour 100 parties en poids d'élastomère est effectuée 20 secondes après le début de l'opération thermo-mécanique de malaxage.

Les propriétés des compositions obtenues sont consignées dans le tableau II.

TABLEAU II

Compositions	A2	B2	C2
Propriétés à l'état non vulcanisé			
Mooney	90	90	70
Propriétés à l'état vulcanisé			
Dureté Shore	64,5	64,0	66,0
MA10	4,95	4,85	5,75
MA100	2,03	2,04	2,10
MA300	2,80	2,93	2,80
MA300/MA100	1,38	1,44	1,33
Indices de cassage Scott			
20°C FR	25	25	24
20°C AR%	410	430	440
Pertes 60°C*	29	28	35
Propriétés dynamiques en fonction de la déformation			
$\Delta G$ à 23°C	1,00	0,84	2,46
$tg\delta$ à 23°C	0,20	0,19	0,25

(\*) la déformation pour cette mesure de perte hystérétiques est de 35 %.

Au vu des propriétés à l'état vulcanisé, on constate que l'addition au mélangeur interne d'aminopropyltriméthoxysilane confère à la composition A2 comportant le SBR-A portant en extrémité de chaîne une fonction silanol, des propriétés de renforcement et d'hystérèse améliorées par rapport à la composition C2 mettant en oeuvre le SBR-C stoppé au méthanol et du même niveau que celles obtenues avec la composition B2 mettant en oeuvre le SBR-B fonctionnalisé avec le n-Bu<sub>3</sub>SnCl.

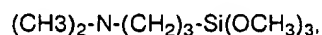
On constate également que si l'addition de l'aminopropyltriméthoxysilane améliore fortement les propriétés de la composition A2 mettant en oeuvre le SBR-A, elle n'a pas pratiquement aucun effet sur les compositions mettant en oeuvre SBR-B ou SBR-C dans ce type de mélange à base de noir de carbone.

### Exemple 3

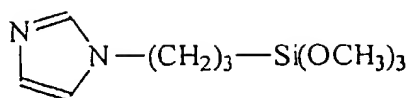
Cet exemple montre à travers 4 essais relatifs à des compositions conformes à l'invention mettant en oeuvre le SBR-A avec 4 agents organosilanes différents répondant à la formule générale I, qu'ils procurent effectivement tous des compositions aux propriétés améliorées.

Les agents modifiants choisis sont donc :

- pour l'essai 1, l'aminopropyltriméthoxysilane (APTSl) de formule  $H_2N-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ ,
- pour l'essai 2, le méthylaminopropyltriméthoxysilane (MAPTSl) de formule  $CH_3-HN-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ ,
- pour l'essai 3, le diméthylaminopropyltriméthoxysilane (DMAPTSl) de formule :



- pour l'essai 4, l'imidazolinepropyltriméthoxysilane (IMPTSl) de formule :



Les propriétés des 4 compositions sont consignées dans le tableau III.

TABLEAU III

Essais	1	2	3	4
Agent	APTSI	MAPTSI	DMAPTSI	IMPTSI
Propriétés à l'état non vulcanisé				
Mooney	90	90	88	92
Propriétés à l'état vulcanisé				
Dureté Shore	64,5	65,0	64,8	64,6
MA10	4,95	4,95	4,98	5,01
MA100	2,03	2,03	2,05	2,10
MA300	2,80	2,86	2,91	2,94
MA300/MA100	1,38	1,41	1,42	1,40
Pertes à 60°C*	29	28,6	29,3	28,8
Propriétés dynamiques en fonction de la déformation				
$\Delta G$ à 23°C	1,00	0,94	1,00	0,90
$tg\delta$ à 23°C	0,20	0,19	0,20	0,19

(\*) la déformation pour cette mesure de perte hystérétiques est de 35%.

Les résultats montrent que les divers agents organosilanes confèrent aux compositions des propriétés d'hystérèse améliorées par rapport à celles exhibées par la composition mettant en oeuvre le SBR-A dans l'exemple 1 et de même niveau que celles exhibées par la composition B1 mettant en oeuvre le SBR-B dans l'exemple 1.

Les propriétés de renforcement des 4 compositions conformes à l'invention, sont également améliorées.

#### Exemple 4

Cet exemple a pour but de montrer que l'amélioration des propriétés est également obtenue lorsque la charge renforçante n'est pas exclusivement constituée par du noir de carbone mais est constituée par un coupage de noir de carbone et de silice. On prépare avec les 3 polymères utilisés dans l'exemple 1, 3 compositions A4, B4, et C4 dont la formulation est la suivante :

Elastomère	100
APTSI	1
Silice*	30
Noir N 234	30
Huile aromatique	20
Agent de liaison**	2,4
Oxyde de zinc	2,5
Acide stéarique	1,5
Antioxydant (a)	1,9
Paraffine (b)	1,5
Soufre	1,1
Sulfénamide (c)	2
Diphénylguanidine	1,5

(\*) la silice est une silice hautement dispersible, sous forme de micropellets, commercialisée par la Société Rhône Poulenc sous la dénomination Zeosil 1165 MP.

(\*\*) l'agent de liaison est un organosilane polysulfuré commercialisé par la Société Degussa sous la dénomination SI69.

(a) : antioxydant : N-(1,3-diméthyl-butyl)-N'-phényl-p-phénylène-diamine

(b) : paraffine : mélange de cires macro et micro-cristallines

(c) : Sulfénamide : N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfénamide

L'obtention des compositions A4, B4 et C4 mettant en oeuvre respectivement les copolymères SBR-A, SBR-B et SBR-C, est effectuée, selon une forme d'exécution préférentielle, en deux étapes thermo-mécaniques séparées par une phase de refroidissement. La première étape est effectuée dans un mélangeur interne avec les mêmes conditions de coefficient de remplissage, de température et de vitesse des palettes que celles indiquées dans l'exemple 1. L'organosilane, en l'occurrence l'APTSI, est comme dans l'exemple précédent rajouté à l'élastomère 20 secondes après le début du malaxage de l'élastomère puis, une minute après l'addition de l'APTSI, la silice, l'agent de liaison et l'huile sont rajoutés, ensuite, une minute plus tard, le noir de carbone suivi de l'acide stéarique et la paraffine. Le travail thermo-mécanique est poursuivi jusqu'à atteindre une température de tombée voisine de 160°C puis le bloc élastomérique est récupéré et refroidi.

La seconde étape est toujours effectuée dans le même mélangeur interne avec des conditions de température et de vitesse de palettes inchangées. Le bloc élastomérique est soumis à un travail thermo-mécanique pendant une durée appropriée pour amener la température à environ 100°C, on ajoute alors l'oxyde de zinc et l'antioxydant, après quoi on poursuit le travail thermo-mécanique jusqu'à une température de tombée voisine de 160°C et on récupère le mélange.

A ce mélange sont incorporés comme connu en soi les 3 composants constituant le système de vulcanisation au cours d'une étape de finition.

La vulcanisation est effectuée comme dans les autres exemples pendant 40 minutes à 150°C.

Les propriétés des 3 compositions A4, B4 et C4 ainsi obtenues sont consignées dans le tableau IV et comparées à 3 compositions témoins A4-T, B4-T et C4-T mettant en oeuvre les mêmes copolymères mais dépourvues d'APTSl.

TABLEAU IV

Compositions	A4	B4	C4	A4-T	B4-T	C4-T
Propriétés à l'état non vulcanisé						
Mooney	103	98	80	101	95	78
Propriétés à l'état vulcanisé						
Dureté Shore	59,4	60,5	60,6	60,0	61,7	60,9
MA10	3,87	4,18	4,24	4,14	4,62	4,29
MA100	1,67	1,68	1,72	1,76	1,77	1,74
MA300	2,51	2,32	2,25	2,47	2,36	2,27
MA300/MA100	1,50	1,38	1,31	1,40	1,33	1,30
Indices de cassage Scott						
20°C FR	23	21	21	22	22	21
20°C AR%	510	520	560	550	590	610
Pertes 60°C*	22	26	29	25	27	29
Propriétés dynamiques en fonction de la déformation						
$\Delta G$ à 23°C	1,66	2,53	2,89	2,16	2,93	3,00
$tg\delta$ à 23°C	0,23	0,27	0,29	0,26	0,28	0,30

(\*) la déformation pour cette mesure de perte hystérétiques est de 42%.

Au vu des propriétés à l'état vulcanisé, on constate que l'addition au mélangeur interne d'APTSl confère à la composition A4 mettant en oeuvre le SBR-A fonctionnalisé silanol des propriétés d'hystérèse améliorées non seulement par rapport à celles de la composition mettant C4 en oeuvre le SBR-C stoppé au méthanol mais même par rapport à celles de la composition B4 mettant en oeuvre le SBR-B fonctionnalisé par du n-Bu<sub>3</sub>SnCl.

Ainsi l'addition d'agent organosilane répondant à la formule I, à un polymère fonctionnalisé silanol procure une amélioration des propriétés hystérétiques même lorsque le noir de carbone n'est pas la charge unique.

En raison de leurs propriétés hystérétiques améliorées, les compositions conformes à l'invention lorsqu'elles sont mises en oeuvre dans un pneumatique sous forme de produits semi-finis, notamment sous forme de bandes de roulement, permettent l'obtention de pneumatiques ayant une résistance au roulement améliorée et par voie de conséquence permettent de réduire la consommation de carburant.

## Revendications

- Composition de caoutchouc vulcanisable au soufre comprenant au moins un polymère diénique fonctionnalisé ou modifié et, à titre de charge renforçante, du noir de carbone ou un mélange de noir de carbone et de silice, caractérisée par le fait que le polymère diénique est un polymère fonctionnalisé portant en extrémité de chaîne une fonction silanol ou un bloc polysiloxane ayant une extrémité silanol, ou modifié le long de la chaîne par des fonctions silanols et que la composition comprend en outre au moins un composé organosilane comportant une fonction amine ou imine répondant à la formule générale I:



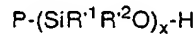
dans laquelle:

Z représente une fonction amine primaire, secondaire cyclique ou non ou une fonction imine ou un reste polyaminé,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentent un groupe alcoyle, aryle, alkaryle ou aralkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone et de préférence ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

n est un nombre entier choisi parmi les valeurs 0, 1 ou 2.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que R<sup>2</sup> représente un groupe méthyle ou éthyle.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que le polymère diénique fonctionnalisé ou modifié répond à la formule générale II :



dans laquelle :

R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent un groupe alcoyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone,

x est un nombre entier allant de 1 à 1500,

P représente la chaîne d'un polymère diénique choisi dans le groupe représenté par tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone, et tout copolymère d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinylaromatiques, ayant de 8 à 20 atomes de carbone.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre du caoutchouc naturel et/ou du polybutadiène et/ou du polyisoprène et/ou un copolymère de butadiène-styrène et/ou un copolymère de butadiène-styrène-isoprène.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un ou plusieurs polymères fonctionnalisés par les bisdialkylaminobenzophénones, la thiobenzophénone ou les chlorotrialkylétains, ou étoilés par le tétrachlorure d'étain.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le noir de carbone représente la totalité de la charge renforçante.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que la charge renforçante est constituée par un mélange de noir de carbone et de silice, cette dernière pouvant représenter jusqu'à 70% en poids de la charge totale.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que la silice est une silice hautement dispersible ayant une surface CTAB  $\leq$  à 450m<sup>2</sup>/g.
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que la silice possède une surface spécifique BET  $\geq$  à 100 et  $\leq$  à 300m<sup>2</sup>/g et un rapport surface spécifique BET sur surface spécifique CTBA  $\geq$  à 1 et  $\leq$  à 1,2.
10. Procédé de préparation d'une composition de caoutchouc à base d'élastomère diénique, vulcanisable au soufre, possédant des propriétés hystérétiques améliorées, caractérisé en ce qu'on incorpore par travail thermo-mécanique à un élastomère comprenant au moins un polymère diénique fonctionnalisé portant en extrémité de chaîne une fonction silanol ou un bloc polysiloxane ayant une extrémité silanol, ou modifié le long de la chaîne par des fonctions silanols avant addition et incorporation de tous les autres constituants habituellement utilisés dans des compositions de caoutchoucs diéniques vulcanisables au soufre y compris la charge renforçante, au moins un composé organosilane comportant une fonction amine ou imine répondant à la formule générale I:



dans laquelle:

Z représente une fonction amine primaire, secondaire cyclique ou non ou une fonction imine ou un reste poly-aminé,

$R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$ , identiques ou différents, représentent un groupe alcoyle, aryle, alkaryle ou aralkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone et de préférence ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

n est un nombre entier choisi parmi les valeurs 0, 1 ou 2.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le composé organosilane est mis en présence de l'élastomère diénique fonctionnalisé ou modifié avant tout travail thermo-mécanique et qu'on procède ensuite à l'incorporation du composé organosilane de formule I à l'élastomère par travail thermo-mécanique.

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'on ajoute le composé organosilane à l'élastomère diénique fonctionnalisé ou modifié après une phase initiale de travail thermo-mécanique de l'élastomère diénique fonctionnalisé ou modifié et en ce qu'on incorpore le composé organosilane de formule I à l'élastomère diénique fonctionnalisé ou modifié par travail thermo-mécanique.

13. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'on soumet l'élastomère diénique fonctionnalisé ou modifié, le composé organosilane de formule I et le noir de carbone à une première phase de travail thermo-mécanique puis que l'on ajoute les autres constituants habituellement utilisés dans les compositions de caoutchoucs destinées à la fabrication de pneumatiques à l'exception du système de vulcanisation et que l'on poursuit le travail thermo-mécanique pendant une durée appropriée.

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que lorsque la charge renforçante est constituée par du noir de carbone et de la silice, on ajoute successivement à l'élastomère diénique fonctionnalisé ou modifié ayant subi une phase initiale de travail thermo-mécanique, dans l'ordre suivant le composé organosilane de formule I puis la silice et l'agent de liaison, puis l'huile et enfin le noir de carbone avec l'acide stéarique et l'agent anti-oxydant, on récupère ensuite le bloc élastomérique formé qui est refroidi, que dans une seconde étape thermo-mécanique on ajoute au bloc élastomérique de la première étape les autres ingrédients habituellement utilisés dans de telles compositions de caoutchouc vulcanisables au soufre à l'exception du système de vulcanisation, qu'on les incorpore par travail thermo-mécanique, qu'on récupère le mélange et que dans une étape de finition on incorpore le système de vulcanisation et récupère la composition vulcanisable.

15. Pneumatique possédant une résistance au roulement améliorée, qui comprend une composition de caoutchouc vulcanisable au soufre comprenant au moins un polymère diénique fonctionnalisé ou modifié et, à titre de charge renforçante, du noir de carbone ou un mélange de noir de carbone et de silice, caractérisée par le fait que le polymère diénique est un polymère fonctionnalisé portant en extrémité de chaîne une fonction silanol ou un bloc polysiloxane ayant une extrémité silanol, ou modifié le long de la chaîne par des fonctions silanols et que la composition comprend en outre au moins un composé organosilane comportant une fonction amine ou imine répondant à la formule générale I:



dans laquelle:

Z représente une fonction amine primaire, secondaire cyclique ou non ou une fonction imine ou un reste poly-aminé,

$R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$ , identiques ou différents, représentent un groupe alcoyle, aryle, alkaryle ou aralkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone et de préférence ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

n est un nombre entier choisi parmi les valeurs 0, 1 ou 2.

16. Pneumatique selon la revendication 15, caractérisé par le fait que la composition entre dans la constitution de la bande de roulement.

17. Bande de roulement de pneumatique qui comprend une composition de caoutchouc vulcanisable comprenant au moins un polymère diénique fonctionnalisé ou modifié et, à titre de charge renforçante, du noir de carbone ou un mélange de noir de carbone et de silice, caractérisée par le fait que le polymère diénique est un polymère fonction-

nalise portant en extrémite de chaîne une fonction silanol ou un bloc polysiloxane ayant une extrémite silanol, ou modifie le long de la chaîne par des fonctions silanols et que la composition comprend en outre au moins un composé organosilane comportant une fonction amine ou imine répondant à la formule générale I:



dans laquelle:

Z représente une fonction amine primaire, secondaire cyclique ou non ou une fonction imine ou un reste poly-aminé,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentent un groupe alcoyle, aryle, alkaryle ou aralkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone et de préférence ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

n est un nombre entier choisi parmi les valeurs 0, 1 ou 2.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 97 10 0508

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
D,A	EP 0 447 066 A (BRIDGESTONE CORP) 18 Septembre 1991 * page 17, ligne 16; revendications 1,2 * * page 5, ligne 40 - ligne 43 * ---	1	C08K5/54 C08L19/00 C08L53/00 C08K3/36 C08K3/04 B60C1/00
A	US 4 618 650 A (HALASA ADEL F ET AL) 21 Octobre 1986 * revendication 1 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10 Avril 1997	Examineur Van Humbeeck, F
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1500 01.92 (P4/C02)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**